エントロピー生成

AUTHOR(S):

高山, 光男

CITATION:

高山, 光男. エントロピー生成. 物性研究 1984, 41(6): 446-456

ISSUE DATE:

1984-03-20

URL:

http://hdl.handle.net/2433/91237

おわりに

これは，故高志勤氏を中心に行われた凍上に関するすぐれた研究に接して考えたことを記したノートである。その機会を与えて下さった巽友正先生，凍上についていろいろと教示いただいた精研技術研究所の生頼考博，山本英夫の両氏，およびヘリウムについて議論してもらった水崎隆夫氏に厚く感謝しておきたい。

文　　献

1) J. R. Beamish, A. Hikata, L. Tell and C. Elbaum, Phys. Rev. Lett, **50**, 425 (1983) およびそこにあげられた文献。
2) M. Shimoda, T. Mizusaki, T. Suzuki and A. Hirai, to be published.
3) 木下誠一編 〝凍上の物理学〟, 森北出版, 1982, 第4章「凍上力と凍上機構」(高志勤)を参照
4) Tormod Førland, Proc. of The 2nd International Symposium on Ground Freezing (1980) 611.
5) B. D. Kay and P. H. Groenevelt, Soil Sci. Soc. Amer. Proc., **38**, 395 (1974).
6) 高志勤，益田稔，山本英夫，雪氷 **36** (1974), 1.
7) J. L. Tell and M. J. Maris, Phys. Rev. **B 28** (1983), 5122.

エントロピー生成

東邦大・薬　高　山　光　男

（1984年1月9日受理）

§1　はじめに

非平衡熱力学では，与えられた系のエントロピー変化は，

$$dS = d_i S + d_e S \tag{1}$$

と書くことによって，系の内側での変化 $d_i S$ と外部系との相互作用による変化 $d_e S$ とに区別される。$d_i S$ はエントロピー生成と呼ばれ，決して負にはならない。プリゴジンのグループの著書[1,2,3]を見ると，$d_i S$ についている略字 i は，内側 (inside) の略であって，孤立 (isolated) の略ではないことがわかる。しかしまた，別の著書[4]では，「熱力学第二法則によ

って，系内で生成されるエントロピーは決して負にはならない」と言っているので，エントロピー生成とは，孤立系内におけるエントロピー変化と解釈してもよさそうである。このようにすると，孤立系と与えられた系と外部系との関係は，図１のように考えることができよう。エントロピー生成はまた，エントロピー増大速度の意味にも使われるので，次のエントロピー変化の速度の式

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d_i}\,S}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d_e}\,S}{\mathrm{d}t} \tag{2}$$

において，$\mathrm{d_i}\,S/\mathrm{d}t$ をエントロピー生成速度として(1)式のエントロピー生成と区別しておく。エントロピー生成を適用すべき現実の非平衡系が，外部とどのような相互作用ももたない孤立系であるということはほとんどない。化学反応が，等温等圧下で自然に進行する場合にも，エントロピー生成の定義域には，反応と生成物質を含む系の外に，外部系としての実験室まで含めなければならない。そうでなければ孤立系としての意味を成さないからである。この化学反応系の場合からわかるように，孤立系内でも，その部分系間での熱的相互作用によるエントロピー流れが起こっている。この流れは，(1)式における $\mathrm{d_e}\,S$ に対応している。孤立系内におけるエントロピー流れとはどのように理解すべきであろうか。

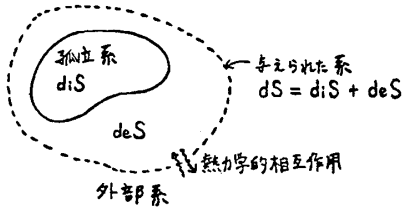

図１　エントロピー生成 $\mathrm{d_i}\,S$ と流れによるエントロピー変化 $\mathrm{d_e}\,S$ とからなる与えられた系のエントロピー変化 $\mathrm{d}S$。与えられた系は，一般にその内部に孤立系を含み，かつ外部系と熱力学的相互作用をする。

本稿では，孤立系における熱流によるエントロピー生成が，異なる位置におけるエントロピー変化の和によって表わされることを示す。

§２　熱流によるエントロピー生成

非平衡熱力学の立場からは，議論は次のようにして進められる[2)]。二つの閉じた相 I と II から成る系内での，各々の相における熱量変化は，それぞれ

$$\mathrm{d}^{\mathrm{I}}\,Q=\mathrm{d}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{I}}\,Q+\mathrm{d}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{I}}\,Q \tag{3}$$

$$\mathrm{d}^{\mathrm{II}}\,Q=\mathrm{d}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{II}}\,Q+\mathrm{d}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{II}}\,Q \tag{4}$$

によって与えられる。ここで，$\mathrm{d}_{\mathrm{i}}^{\mathrm{I}}\,Q$ は，相 I が相 II から受けとった熱量を，$\mathrm{d}_{\mathrm{e}}^{\mathrm{I}}\,Q$ は，相 I が外部系から受けとった熱量を，それぞれ意味している。このときの全エントロピー変化は

$$\mathrm{d}S=\frac{\mathrm{d}^{\mathrm{I}}\,Q}{T^{\mathrm{I}}}+\frac{\mathrm{d}^{\mathrm{II}}\,Q}{T^{\mathrm{II}}}$$

$$= \frac{d_e^{\mathrm{I}} Q}{T^{\mathrm{I}}} + \frac{d_e^{\mathrm{II}} Q}{T^{\mathrm{II}}} + d_i^{\mathrm{I}} Q \left(\frac{1}{T^{\mathrm{I}}} - \frac{1}{T^{\mathrm{II}}}\right) \tag{5}$$

によって与えられるが，右辺第三項は，系内における全熱量は保存されるとして

$$dQ = d_i^{\mathrm{I}} Q + d_i^{\mathrm{II}} Q = 0 \tag{6}$$

の関係から生じたものである。この要請は，相 I と II とを合わせた系が，孤立系であるということを意味しているので，外部系からの熱の流入 $d_e Q$ を考慮することは，矛盾しているように思われる。さて，「孤立系のエントロピーは増大する」という第二法則を用いると，(5) 式より，エントロピー生成は，

$$d_i S = d_i^{\mathrm{I}} Q \left(\frac{1}{T^{\mathrm{I}}} - \frac{1}{T^{\mathrm{II}}}\right) > 0 \tag{7}$$

のように書くことができ，相 I の熱量が増加するとすれば，$T^{\mathrm{I}} < T^{\mathrm{II}}$ となって，高温側の相 II から低温側の相 I へ熱の流れのあることがわかる。自然に起こる変化の方向とエントロピーの増大との一致を示す例として，(7) 式は平衡熱力学でも良く用いられる形式である[5)]。ここで，「孤立系のエントロピーは増大する」という仮定なしには，「熱が，高温側から低温側へ流れる」という結論には導かれないということに注意したい。

熱流によるエントロピー生成が正であることを定量的に示すには，(7) 式を温度変化まで考慮して正確に書く必要がある。エントロピー変化に対して dQ/T の形式を用いるのは，等温的な熱量変化に限られるが，(7) 式の場合，各々の相が十分に大きいか，または熱容量が十分に大きいとして，温度変化のあることをうまく避けているのである。次には，熱流によるエントロピー生成の正確な式を導く。

簡単のために，空間的な温度勾配をもった孤立した凝縮相を考える。考えている温度変化の範囲内では，系の体積と熱容量は一定であるとする。系は，位置 r_1 と r_2 によって区別できる部分系に分けられ，温度は，位置 r と時刻 t の関数としての場の量であるとする。T_1 と T_2 を，それぞれ位置 r_1 と r_2 における局所平衡系の温度とし，T_e を，熱流によって最終的に到達する平衡温度とすれば，各々の位置における部分モルエントロピー変化は，モル定容比熱 c_v を用いることによって，それぞれ

$$\Delta S(r_1) = \int_{T_1}^{T_e} \frac{c_v}{T} dT = c_v (\ln T_e - \ln T_1) \tag{8}$$

$$\Delta S(r_2) = \int_{T_2}^{T_e} \frac{c_v}{T} \mathrm{d}T = c_v(\ln T_e - \ln T_2) \tag{9}$$

のように書くことができる。これらの部分モルエントロピー変化は，部分系からもう一方の部分系への熱の流出入によって生じるものであり，(1)式にならって，それぞれ $\Delta_e S(r_1)$ と $\Delta_e S(r_2)$ と表わすことができる。位置 r_1 と r_2 とを含めた全体は孤立系であるとしているから，部分モルエントロピーの全変化は

$$\begin{aligned}\Delta_i S &= \Delta_e S(r_1) + \Delta_e S(r_2) \\ &= c_v(2\ln T_e - \ln T_1 T_2)\end{aligned} \tag{10}$$

によって与えられる。ここで我々は，平衡温度 T_e に対して，T_1 と T_2 との間にあることを要請しているが，これは，「熱は，高温側の部分系から低温側の部分系へ自然に流れる」という仮定をしていることと同じである。さて，孤立系における熱量収支の式は(6)式と基本的には同じであるから，ここでは部分モル熱量 q を用いることにより，次のように書くことができる。

$$\begin{aligned}\Delta q &= \Delta q(r_1) + \Delta q(r_2) \\ &= \int_{T_1}^{T_e} c_v \, \mathrm{d}T + \int_{T_2}^{T_e} c_v \, \mathrm{d}T \\ &= c_v\{2T_e - (T_1 + T_2)\} = 0\end{aligned} \tag{11}$$

この式から，平衡温度は

$$T_e = \frac{(T_1 + T_2)}{2} \tag{12}$$

によって与えられる。これを，(10)式に代入すると

$$\Delta_i S = c_v\{2\ln(\frac{T_1 + T_2}{2}) - \ln T_1 T_2\} \geq 0 \tag{13}$$

のようになる。ここで，不等号は $T_1 \neq T_2$ の場合に，等号は $T_1 = T_2$ の場合に相当する。このことは，(13)式に任意の温度を適用してみると確かめられる。

以上でわかるように，流れによる部分モルエントロピー変化は，一般には場の量であるということができる。このようなことは，線形の非平衡熱力学の立場からは当然のことであるが，重要なのは，部分モルエントロピー生成が，(10)式の初めの式のような和によって表わされるということである。更に，非線形の非平衡熱力学[6]の立場からは，部分モルエントロピー生成もまた，位置 R と時刻 t の関数として場の量であることを考えると，

$$\Delta_{\rm i}\,S(R,\ t\,) = \Delta_{\rm e}\,S(r_1\,) + \Delta_{\rm e}\,S(r_2\,) \geq 0 \tag{14}$$

のように書くことができる。これは，部分モルエントロピー生成の空間的な定義域 r_1 から r_2 を含む全体系の位置が R で表わされることを示している。すなわち，位置 r と R との間には，階層の違いがあると理解することができるかもしれない。

§ 3　熱流によるエントロピー生成速度

再び前項と同じ孤立系を考える。一般に，温度の空間勾配にともなう局所エントロピー生成速度 σ〔S〕は，

$$\begin{aligned}\sigma[S] &= J_1\,X_1\\ &= L_{11}\,X_1^2\\ &= L_{11}\,(-\frac{\partial\ \ln T}{\partial r})^2 \geq 0\end{aligned} \tag{15}$$

によって表わされ，ここで，J_1 は熱流を，L_{11} は現象論係数を，X_1 は熱力学的力を，それぞれ意味している。局所エントロピー生成速度は，部分モルエントロピー生成速度と同じ意味をもっている。すなわち

$$\sigma[S] \equiv \frac{{\rm d_i}\,S}{{\rm d}t} \tag{16}$$

さてここで，(15) 式を局所平衡の仮定に従って書きかえると，T_1 と T_2 を，それぞれ位置 r_1 と r_2 における局所平衡系の温度とすれば，

$$\begin{aligned}\sigma[S] &= L_{11}\,(-\frac{\delta\ \ln T}{\delta\,r})^2\\ &= L_{11}\,(\frac{\ln T_1 - \ln T_2}{r_2 - r_1})^2 \geq 0\end{aligned} \tag{17}$$

のようになる。ここまでの方法は，線形の非平衡熱力学で通常に用いられているものである。(17) 式の符号からわかるように，局所エントロピー生成速度の空間的定義域では，熱が保存されると考えなければならない。

次には，(14) 式を用いて局所エントロピー生成速度の式を導く。微小時間における，各々の位置での部分モルエントロピー変化は，

$$\frac{\mathrm{d_e}\,S(r_1)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\frac{c_\mathrm{v}}{T_1}\,\mathrm{d}T = c_\mathrm{v}\frac{\mathrm{d}\,\ln T_1}{\mathrm{d}t} \tag{18}$$

$$\frac{\mathrm{d_e}\,S(r_2)}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int\frac{c_\mathrm{v}}{T_2}\,\mathrm{d}T = c_\mathrm{v}\frac{\mathrm{d}\,\ln T_1}{\mathrm{d}t} \qquad (19))$$

によって与えられる。さてここで，有限の時間 $\delta t = t_2 - t_1$ に，それぞれの位置で

$$\left.\begin{aligned}\delta T_1 &= T_1' - T_1\\ \delta T_2 &= T_2' - T_2\end{aligned}\right\} \tag{20}$$

のような有限の温度変化が起こったとする。このようにすれば，局所エントロピー生成速度の式は

$$\begin{aligned}\sigma[S] = \frac{\mathrm{d_i}\,S}{\mathrm{d}t} &= \frac{\mathrm{d_e}\,S(r_1)}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d_e}\,S(r_2)}{\mathrm{d}t}\\ &\simeq c_\mathrm{v}\,(\frac{\delta\,\ln T_1}{\delta t} + \frac{\delta\,\ln T_2}{\delta t})\\ &= c_\mathrm{v}\,(\frac{\ln T_1'\,T_2' - \ln T_1\,T_2}{\delta\,t})\end{aligned} \tag{21}$$

のように与えられる。ここで，「熱は，高温側の部分系から低温側の部分系へ自然に流れる」と仮定することにより，温度 T_1' と T_2' は，T_1 と T_2 との間にあることになる。孤立系を考えているから，定義域において熱は保存される。これから

$$\delta T = |\delta T_1| = |\delta T_2| \tag{22}$$

となるから，次のような二つの場合を考えることができる。

$$T_1' = T_1 - \delta T\ ,\ T_2' = T_2 + \delta T \quad (T_1 > T_2) \tag{23}$$

$$T_1' = T_1 + \delta T\ ,\ T_2' = T_2 - \delta T \quad (T_1 < T_2) \tag{24}$$

どちらの場合を用いても，最終的には同様の結果が得られるので，ここでは (23) の関係を用いて (21) 式に代入してみる。

$$\sigma[S] \simeq c_\mathrm{v}\,\{\frac{\ln(T_1 - \delta T)(T_2 + \delta T) - \ln T_1\,T_2}{\delta\,t}\}$$

$$= c_{\mathrm{v}} \{ \ln (1 + \frac{\delta T \, \Delta T - \delta T^2}{T_1 \, T_2}) / \delta t \} \quad (T_1 > T_2) \tag{25}$$

但し，$\Delta T = T_1 - T_2$ を用いた。この式が，どのような符号をもつかは，$\delta T \, \Delta T - \delta T^2$ がどのような符号をもつかを調べればよい。また，$\delta T > 0$，$\Delta T > 0$ としているので，結局

$$(\Delta T - \delta T) \tag{26}$$

の符号がわかればよいことになる。δT の変化域は

$$\delta T \leq \frac{\Delta T}{2} \tag{27}$$

となることが明らかであるから，これを(26)式に用いれば，次のような関係が得られる。

$$(\Delta T - \delta T) > 0 \tag{28}$$

もし，最初から平衡状態，$\Delta T = 0$,　$\delta T = 0$，になっている場合も考慮するならば，局所エントロピー生成速度の式は次のようになる。

$$\sigma [S] = \frac{\mathrm{d_i} S}{\mathrm{d} t} = \frac{\mathrm{d_e} S(r_1)}{\mathrm{d} t} + \frac{\mathrm{d_e} S(r_2)}{\mathrm{d} t} \geq 0 \tag{29}$$

これは予想していた結果である。しかし，温度が変化してしまうことを前提として得られた(29)式は，線形の非平衡熱力学から得られた(17)式とは意味が違う。(17)式は，孤立系であるという仮定を用いていながら，実際には閉鎖系における定常状態を表わしているのである。もちろん，定常状態では，局所エントロピー生成速度の定義域において熱量一定に保たれるので，孤立系として考えることも可能ではある。

孤立系における部分モルエントロピー生成はまた，部分モルエントロピーの時間と空間に関する全微分の式から，興味ある形式で導くことができる。この全微分の式は

$$\mathrm{d}S = (\frac{\partial S}{\partial t})_r \, \mathrm{d} t + (\frac{\partial S}{\partial r})_t \, \mathrm{d} r \tag{30}$$

によって与えられるが[6)]，部分モルエントロピーが空間に関して微分可能であることを前提とすれば，位置 r_1 における変化と位置 r_2 における変化は無関係ではあり得ない。すなわち，位置 r_1 と r_2 における部分モルエントロピー変化の速度が，互いに結合しているとすれば，位置 r_1 と r_2 とを含む定義域での部分モルエントロピー変化は

$$\delta S = \int \mathrm{d}S = \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{r_1} + \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{r_2} \right\} \mathrm{d}t$$

$$= \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{r_1} + \left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)_{r_2} \right\} \delta t \tag{31}$$

によって与えられるであろう。再び，この定義域における熱の保存を考えるなら，（31）式は

$$\delta_{\mathrm{i}} S = \left\{ \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_1} + \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_2} \right\} \delta t \geq 0 \tag{32}$$

となるであろう。この式では，時間 δt のどのような値に対しても

$$\left\{ \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_1} + \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_2} \right\} \geq 0 \tag{33}$$

となることを要請する。これは，本質的に (29) 式と同様の形式であるが，部分モルエントロピー生成 $\delta_{\mathrm{i}} S$ が必ず正になるという原因を考える上で興味あるものである。すなわち，非平衡状態にある孤立系では，互いに結合関係にある局所平衡系の各々の部分モルエントロピー変化の速度は，減少速度よりも増大速度の方が必ず絶対値において大きいということができる。このことを，通常の局所エントロピー生成速度の式

$$\sigma[S] = \sum_k J_k X_k \geq 0 \tag{34}$$

のように表わすと，次のように書くことができよう。

$$\sigma[S] = \frac{\delta_{\mathrm{i}} S}{\delta t} = \sum_r \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_r \geq 0 \tag{35}$$

流れによる部分モルエントロピー変化の速度は，部分モルエントロピー生成速度の定義域内で，一般に位置 r と時刻 t の関数としての場の量になっていることがわかる。但し，（34）式では

$$\sigma[S] = J_1 X_1 \geq 0 \tag{36}$$

ということはあっても，（35）式において

$$\sigma[S] = \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_1} \geq 0 \tag{37}$$

というようには決して書くことはできず，この意味では (35) 式は

$$\sigma[S] = \sum_k \left\{ \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_1} + \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_2} \right\}_k \geq 0 \tag{38}$$

のように書いた方が良いかもしれない。この場合には， $k = 1, 2$ を考えると

$$\left.\begin{aligned}\sigma[S] &= \left(\frac{\delta_{\mathrm{i}} S}{\delta t}\right)_1 + \left(\frac{\delta_{\mathrm{i}} S}{\delta t}\right)_2 \geq 0 \\ \left(\frac{\delta_{\mathrm{i}} S}{\delta t}\right)_1 &\geq 0, \quad \left(\frac{\delta_{\mathrm{i}} S}{\delta t}\right)_2 \geq 0\end{aligned}\right\} \tag{39}$$

のように書くことができる。すなわち，現象1と2との間には熱力学的連結は起こらない。各各の部分モルエントロピー生成速度は，孤立系を前提として定義されているからである。(29)や(38)式からわかるように，流れによるエントロピー変化の速度は，一般に場の量である。そして，これらの場の量は，正にも負にもなり得る可能性をもっている。これらの場の量の間の結合は，局所平衡系間の熱力学的接触である。しかし，異なる非平衡現象間に生じる熱力学的連結をどのように理解したらよいであろうか。

§ 4 熱力学的連結について

化学反応系における熱力学的連結の例は，親和力 A と反応速度 $\boldsymbol{v}$ とを用いて，次のように書くことができる[2)]。

$$\left.\begin{aligned}\frac{\mathrm{d_i} S}{\mathrm{d}t} &= \frac{1}{T}(A_1 \boldsymbol{v}_1 + A_2 \boldsymbol{v}_2) \geq 0 \\ A_1 \boldsymbol{v}_1 &\leq 0, \quad A_2 \boldsymbol{v}_2 \geq 0\end{aligned}\right\} \tag{40}$$

ここで， $A_1 \boldsymbol{v}_1 < 0$ のような現象は，それ自身では自然には進まず，負のエントロピー生成などと呼ばれている。ところで，二つの化学反応1と2は，一つの孤立系内で起こっているべきであるから，これらの間には何かの熱力学的相互作用がなければならない。一つの孤立系内で，二つの非平衡現象 I と II が起こっているとして，前項での記述法を用いると

$$\sigma[S] = \left[\left\{\left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_1} + \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_2}\right\}_{\mathrm{I}} + \left\{\left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_1} + \left(\frac{\partial_{\mathrm{e}} S}{\partial t}\right)_{r_2}\right\}_{\mathrm{II}}\right] > 0 \tag{41}$$

のように書くことができよう。全体を〔　〕でまとめたのは，各々の部分モルエントロピー変化の速度が，互いに無関係ではないからである。

熱力学的連結の機構を，(41)式から先へ進めて議論するのは困難であるが， 本稿でとり上げた熱流によるエントロピー生成の議論から予想してみよう。

流れが，位置 r_1 から r_2 へ向かって生じているとすれば，場の量としての部分モルエントロピー変化の速度は，それぞれ

$$\left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{I}}_{r_1} + \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{I}}_{r_2} > 0 \quad : \quad \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{I}}_{r_1} < 0, \quad \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{I}}_{r_2} > 0 \tag{42}$$

$$\left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{II}}_{r_1} + \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{II}}_{r_2} > 0 \quad : \quad \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{II}}_{r_1} < 0, \quad \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{II}}_{r_2} > 0 \tag{43}$$

のような符号をもつであろう。Ⅰを，連結する現象，Ⅱを，連結される現象とする。流れは，エントロピーの大きな側から小さな側へ生じるので，最初の現象Ⅰでは，位置 r_2 のエントロピーが増大する。このエントロピーの増大が，現象Ⅱにおける位置 r_1 のエントロピーの増大と一致するとしよう。最初に，現象Ⅱにおける位置 r_1 と r_2 のエントロピーは等しくて平衡にあったものとすれば，その平衡は破られるので自然な流れが生じるはずである。

$$S(r_1) \xrightarrow{\mathrm{I}} \boxed{\begin{matrix} S(r_2) \\ \parallel \\ S(r_1) \end{matrix}} \overset{\mathrm{II}}{\rightleftharpoons} S(r_2) \qquad \left.\begin{matrix} S(r_1)_{\mathrm{I}} > S(r_2)_{\mathrm{I}} \\ \\ S(r_1)_{\mathrm{II}} = S(r_2)_{\mathrm{II}} \end{matrix}\right\} \tag{44}$$

$$S(r_1) \xrightarrow{\mathrm{I}} \boxed{\begin{matrix} S(r_2) \\ \parallel \\ S(r_1) \end{matrix}} \xrightarrow{\mathrm{II}} S(r_2) \qquad \left.\begin{matrix} S(r_1)_{\mathrm{I}} > S(r_2)_{\mathrm{I}} \\ \\ S(r_1)_{\mathrm{II}} > S(r_2)_{\mathrm{II}} \end{matrix}\right\} \tag{45}$$

(44) は，初期状態を，(45) は，現象ⅠとⅡとの連結のある変化の途中にある状態を示している。これは一つの例であって，熱力学的連結機構がすべてこのようであるとは限らないであろう。このモデルから，局所エントロピー生成速度の式 (41) は，

$$\sigma[S] = \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{I}}_{r_1} + \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{II}}_{r_2} > 0 \tag{46}$$

のように書くことができるであろう。ここで，変化の起こる経路を，位置 r によって順序づける意味では，$S(r_2)_{\mathrm{I}}$ と $S(r_1)_{\mathrm{II}}$ の位置は同じとしているので

$$\left.\begin{aligned} \sigma[S] = \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{I}}_{r_1} + \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)_{r_2} + \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{II}}_{r_3} > 0 \\ \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{I}}_{r_1} < 0, \quad \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)_{r_2} = 0, \quad \left(\frac{\partial_e S}{\partial t}\right)^{\mathrm{II}}_{r_3} > 0 \end{aligned}\right\} \tag{47}$$

と書いた方が理解しやすい。ここでの議論において，局所エントロピー生成速度が負の符号をもつことはないことが結論される。場の量としての部分モルエントロピー変化の速度だけが，負の符号をもつ可能性があるのである。エントロピーの減少するような過程は，秩序形成の問題と関連して興味深いものであるが，更に議論を要するように思われる。

本稿では，エントロピー生成の定義域を孤立系としてみなすことにより，エントロピー生成と流れによるエントロピー変化との関係を，熱流を例にとって具体的に示した。

参　考　文　献

1)　I．プリゴジーヌ，R．デフェイ；妹尾学訳：化学熱力学 1，（みすず書房，1966）35.

2)　I. Prigogine: *Introduction to THERMODYNAMICS OF IRREVERSIBLE PROCESSES*, 3rd ed., (Wiley Interscience, 1967).

3)　P. Glansdorff, I. Prigogine: *Thermodynamic Theory of STRUCTURE, STABILITY AND FLUCTUATIONS*, (Wiley Interscience, 1971) 12.

4)　G．ニコリス，I．プリゴジーヌ：小畠陽之助・相沢洋二訳：散逸構造 ─ 自己秩序形成の物理学的基礎 ─，（岩波書店，1980）34.

5)　例えば，D．テルハール，H．ヴェルゲランド；柏村昌平訳：基礎熱力学，（岩波書店，1979）34.；ランダウ－リフシッツ；小林秋男他訳：統計物理学上，第2版，（岩波書店，1966）43.

6)　高山光男：物性研究，**41**－5（1983）.